

范特霍夫方程及应用小专题

必备·考点

一、范特霍夫方程

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(T) + T \Delta_r S_m^\theta(T)$$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta(T)$$

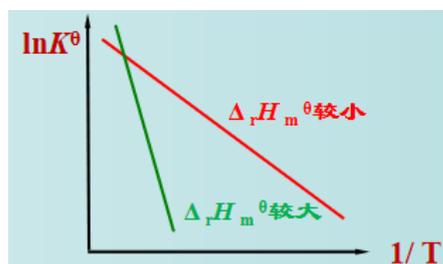
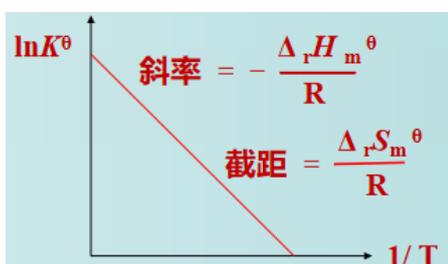
$$-RT \ln K^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(T) + T \Delta_r S_m^\theta(T)$$

$$\ln K^\theta(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\theta(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta(T)}{R}$$

$$\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

以 $\ln K^\theta$ 对 $1/T$ 作图, 可得一直线。由直线斜率可求反应的 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 。



二、范特霍夫方程相关计算

例 1. 反应 $C(s) + H_2O(g) = H_2(g) + CO(g)$ 在 1000 K 及 1200 K 时的 K^θ 分别为 2.472 和 37.58 ,

试计算在此温度范围内反应的平均标准摩尔焓及 1100 K 时的 K^θ 。

根据范特霍夫方程:

$$\ln \frac{37.58}{2.472} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{1000} \right) \quad \Delta_r H_m^\theta = 135.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{K^\theta(1100\text{K})}{2.472} = -\frac{135.8 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{1100} - \frac{1}{1000} \right) \quad K^\theta = 10.91$$

例 2. 已知各物质在 298.15K 时的热力学函数数据如下:

物质	C ₂ H ₅ OH(g)	C ₂ H ₄ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	□ 235.30	52.283	□ 241.80
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	282.0	219.45	188.74

对下列反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 求 25°C 时的 $\Delta_r G_m$ 及 K^\ominus 。

$$\Delta_r H_m = 52.28 + (-241.8) - (-235.3) = +45.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

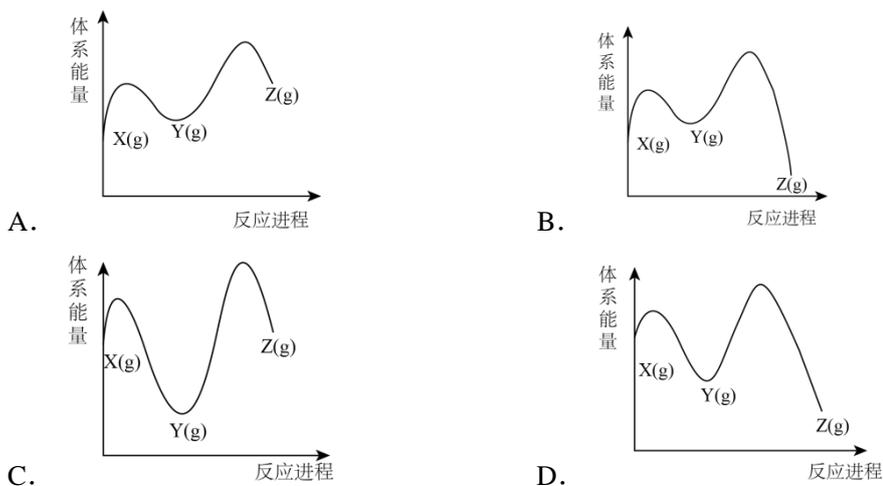
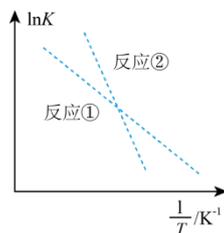
$$\Delta_r S_m = (219.45 + 188.74 - 282.0) = 126.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m = (45.78 \times 10^3 - 298.15 \times 126.19) = 8156 = -RT \ln K^\ominus$$

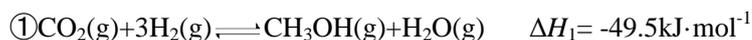
$$K^\ominus = 3.724 \times 10^{-2}$$

真题·再现

1、恒温恒容条件下, 向密闭容器中充入一定量 X(g), 发生反应: ① $\text{X}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Y}(\text{g})$; ② $\text{Y}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Z}(\text{g})$ 。反应①和②的 $\ln K (K \text{ 为平衡常数}) \sim \frac{1}{T}$ 曲线如图。下列选项中反应①和②能量变化过程与图示最接近的是

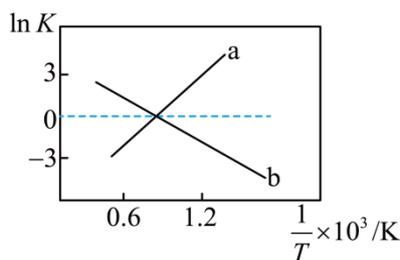


2、以 CO_2 、 H_2 为原料合成 CH_3OH 涉及的主要反应如下:

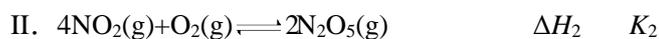




反应①和②的 $\ln K$ (K 代表化学平衡常数) 随 $\frac{1}{T}$ (温度的倒数) 的变化如图所示。据图判断, 反应②对应的直线为_____ (填“a”或“b”), 并在图中绘制反应③的 $\ln K$ 随 $\frac{1}{T}$ 变化的图象_____。



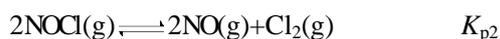
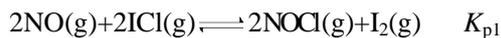
3、利用工业尾气 NO_2 与 O_3 反应制备新型硝化剂 N_2O_5 , 过程中涉及以下反应:



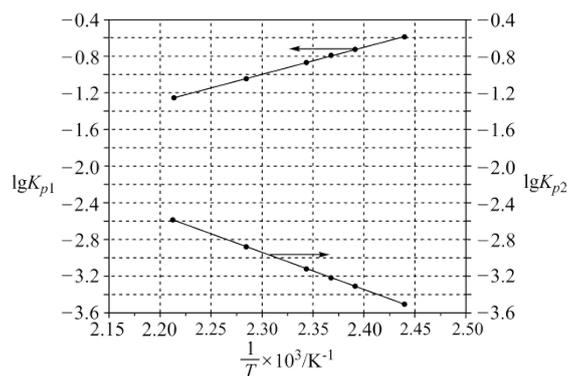
平衡常数 K 与温度 T 的函数关系为 $\ln K_1 = x + \frac{34159}{T}$, $\ln K_2 = y + \frac{15372}{T}$, $\ln K_3 = z + \frac{24765}{T}$, 其中 x 、 y 、 z 为常数, 则反应 I 的活化能 $E_a(\text{正})$ _____ $E_a(\text{逆})$ (填“>”或“<”), $\frac{\Delta H_2}{\Delta H_3}$ 的数值范围是_____。(填标号)

- A. <-2 B. -2~0 C. 0~2 D. >2

4、McMorris 测定和计算了在 136~180°C 范围内下列反应的平衡常数 K_p 。



得到 $\lg K_{p1} \sim \frac{1}{T}$ 和 $\lg K_{p2} \sim \frac{1}{T}$ 均为线性关系, 如下图所示:

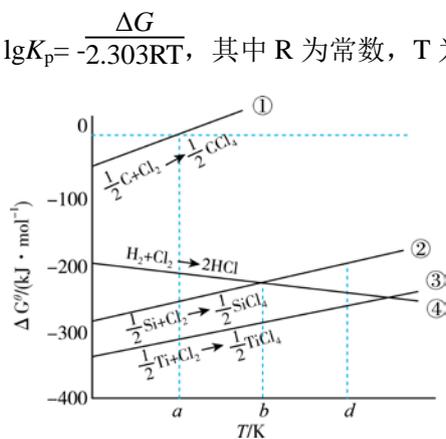


①由图可知，NOCl 分解为 NO 和 Cl₂ 反应的 ΔH _____ 0(填“大于”或“小于”)

②反应 $2\text{ICl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ $K =$ _____ (用 K_{p1} 、 K_{p2} 表示)；该反应的 ΔH _____ 0(填“大于”或“小于”)，写出推理过程_____。

题组·特训

1. 图表示生成几种氯化物反应的自由能变化 ΔG 随温度变化情况。若在图示温度范围内焓变 ΔH 和熵变 ΔS 不变，且 $\lg K_p = \frac{\Delta G}{-2.303RT}$ ，其中 R 为常数，T 为温度。下列说法错误的是



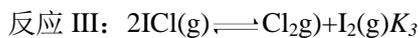
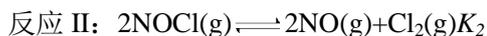
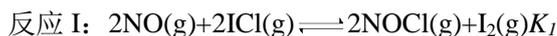
A. 反应①在温度 a 时的平衡常数 K_p 为 1

B. 反应②的平衡常数随温度升高而减小

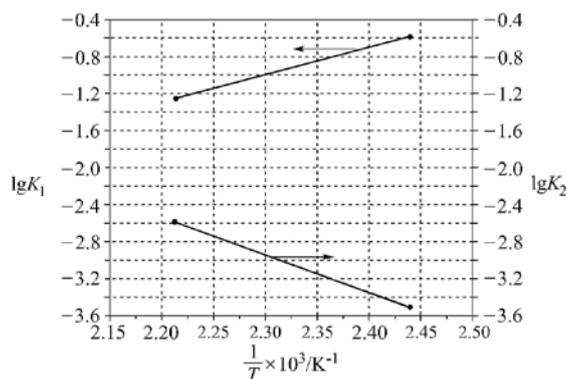
C. 图示温度范围内，③是自发进行的

D. 任何温度下均可用 H₂ 还原 SiCl₄ 制备 Si

2. 在恒容密闭容器中，将温度控制在一定范围内发生如下反应，且达到化学平衡状态。

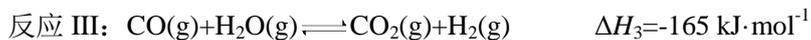
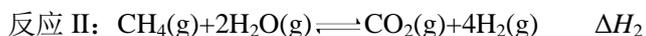
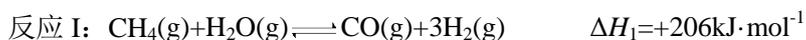


反应 I、II 的平衡常数的对数($\lg K$)与温度的倒数($\frac{1}{T}$)之间关系如图所示。



下列说法正确的是

- A. 反应 I 的 $\Delta H > 0$
 - B. 反应 III 的 $K_3 = \frac{K_1}{K_2}$
 - C. 升高温度, $c(\text{NOCl})$ 增大
 - D. 升高温度, 反应 III 的平衡正向移动
3. 国际上最为有效的制氢工艺是甲烷水蒸气重整反应, 涉及的主要反应如下:



回答下列问题:

(1) $\Delta H_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应 II 的正反应活化能 $E_{\text{正}}$ 和逆反应活化能 $E_{\text{逆}}$ 中较大的是 (填“ $E_{\text{正}}$ ”或“ $E_{\text{逆}}$ ”)。

(2) 已知: $\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$ (R 、 C 均为常数, T 为热力学温度), 反应 I、反应 II、反应

III 的平衡常数与温度 T 的变化关系如图 1 所示。

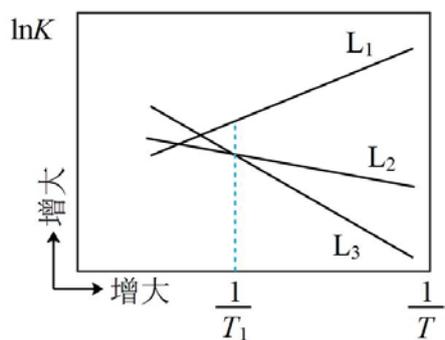


图1

①表示反应 I 的曲线为_____ (填“L₁”“L₂”或“L₃”), 原因为_____。

②T₁ 温度下, 反应 III 的平衡常数 K(III)=_____。

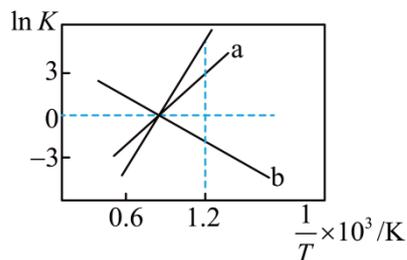
。

答案及解析

真题·再现

1、【答案】A

【解析】由图可知，温度升高， $\ln K$ 增大，即 K 增大，反应①和②均为吸热反应，且反应②的 ΔH 绝对值较大，A 项符合题意。



2、【答案】b

【解析】根据①-②=③， $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -90.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

反应③为放热反应，且 ΔH_3 的绝对值大于 ΔH_1 ，直线的斜率更大。

3、【答案】< C

【详解】根据 $\ln K_1 = x + \frac{34159}{T}$ ，平衡常数 K 与温度 T 成反比，即温度升高，平衡常数减小，则该反应为放热反应， $\Delta H = E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) < 0$ ，则 $E_a(\text{正}) < E_a(\text{逆})$ ，同理可知反应II和反应III均为放热反应，即 $\Delta H_2 < 0$ ， $\Delta H_3 < 0$ ，根据盖斯定律反应I=反应III×2-反应II，则 $\Delta H_1 = 2\Delta H_3 - \Delta H_2 < 0$ ， $0 < \frac{\Delta H_2}{\Delta H_3} < 2$ 。

4、【答案】大于 $K_{p1} \cdot K_{p2}$ 大于

设 $T' > T$ ，即 $\frac{1}{T'} < \frac{1}{T}$ ，由图可知：

$\lg K_{p2}(T') - \lg K_{p2}(T) > | \lg K_{p1}(T') - \lg K_{p1}(T) | = \lg K_{p1}(T) - \lg K_{p1}(T')$ 则：

$\lg K_{p2}(T') K_{p1}(T') > \lg K_{p2}(T) K_{p1}(T)$ ，即 $K(T') > K(T)$ ，因此该反应正反应为吸热反应，即 ΔH

大于0。

题组·特训

1、【答案】D

【解析】A. 由图可知反应①在温度a时 $\Delta G=0$, 又 $\lg K_p = -\frac{\Delta G}{2.303RT}$, 故 $K_p=1$, A 正确;

B. 反应②是熵减反应, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, 反应②的平衡常数随温度升高而减小, B 正确;

C. 图示温度范围内反应③的 $\Delta G < 0$, 故自发进行, C 正确;

D. 反应 $H_2 + \frac{1}{2}SiCl_4 \rightleftharpoons \frac{1}{2}Si + 2HCl$ 为反应④-②, 温度d时, 反应④的 ΔG 小于反应②的, 上述反应的 $\Delta G < 0$, 反应可自发进行, H_2 能还原 $SiCl_4$ 制备 Si; 温度低于b时, 情况相反, 上述反应的 $\Delta G > 0$, H_2 不能还原 $SiCl_4$ 制备 Si, D 错误。

2、【答案】D

【解析】A. 由图可知, 温度的倒数增大, 反应 I 的 $\lg K_1$ 增大说明升高温度, 反应向逆反应方向移动, 化学平衡常数减小, 该反应为放热反应, 反应 II 的 $\lg K_2$ 减小说明升高温度, 反应向正反应方向移动, 化学平衡常数增大, 该反应为吸热反应, 故 A 错误;

B. 由盖斯定律可知, 反应 I+II 得到反应 III, 则反应 III 的 $K_3 = K_1 K_2$, 故 B 错误;

C. 由分析可知, 反应 I 为放热反应、反应 II 为吸热反应, 升高温度, 反应 I 向逆反应方向移动, 反应 II 向正反应方向移动, NOCl 的浓度减小, 故 C 错误;

D. 由盖斯定律可知, 反应 I+II 得到反应 III, 则反应 III 的 $K_3 = K_1 K_2$, 由图可知, $\frac{1}{T}$ 为

2.30K⁻¹时, 反应 I 的平衡常数 $K_1=-1.0$ 、反应 II 的平衡常数 $K_2=-2.9$, 则 $K_3=K_1K_2=(-1.0) \times (-2.9)=2.9$, $\frac{1}{T}$ 为 2.40K⁻¹ 时, 反应 I 的平衡常数 $K_1=-0.7$ 、反应 II 的平衡常数 $K_2=-3.3$, 则 $K_3=K_1K_2=(-0.7) \times (-3.3)=2.31$, 由 K_3 的大小可知, 升高温度, K_3 增大, 平衡向正反应方向移动, 故 D 正确。

3、【答案】(1)+41 E_正

(2)L₃ 反应 I 和反应 II 均为吸热反应, 故两个反应对应的 lnK 均随 $\frac{1}{T}$ 的增大而减小,

但由于 ΔH_1 更大, 则由 $\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$ 可知表示反应 I 的是斜率更大的曲线 L₃ 1

【解析】(1) 根据盖斯定律可知, 反应 II=反应 I+反应 III, 所以对应的热效应 $\Delta H_2=\Delta H_1+\Delta H_3=+41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 该反应为吸热反应, 故正反应的活化能较大, 故答案为 E_正。

(2) ①因为 $\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$, 结合图象可知, 图象的斜率为 $-\frac{\Delta H}{R}$, 从图象的变化趋势可以看出, 曲线“L₂”或“L₃”的斜率为负, 且“L₃”的斜率更陡, 反应 I 和反应 II 相比, 反应 I 的反应热更大, 故答案为: L₃; 反应 I 和反应 II 均为吸热反应, 故两个反应对应的 lnK 均随 $\frac{1}{T}$ 的增大而减小, 但由于 ΔH_1 更大, 则由 $\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$ 可知表示反应 I 的是斜率更大的曲线 L₃。

②反应 III 的平衡常数 $K(\text{III})=K(\text{II})/K(\text{I})$, T₁ 温度下, $K(\text{I})=K(\text{II})$, 故 $K(\text{III})=1$ 。